

# LIBS

Parengē: Kazimieras Jankauskas  
IV k, TF

# Turinys

- Kas yra LIBS?
- Istorija
- Pagrindai
- Schema
- LIBS ar LIPS?
- Dujų pramušimas
- Smūgio banga
- Spinduliuotės sugertis ir kieto bandinio kaitinimas
- Lydymas
- Garinimas
- Garinimas ar pašalinimas?
- Pašalinimas
- Panaudojimas

# Kas yra LIBS?

- Laser Induce Breakdown Spectroscopy (lazeriu indukuoto dujinio pramušimo spektroskopija) yra žinoma kaip LIBS arba LIPS – Laser Induced Plasma Spectroscopy (lazeriu indukuotos plazmos spektroskopija). Šis metodas nusako kiekybinę ir kokybinę elementų analizę spektriniame 200 – 980 nm intervale.

# Istorija (trumpai)

LIBS, elementų analizė

- Lazerio indukuoto pramušimo fenomenas buvo atrastas iškart po lazerio išradimo 1961 m. Pirmieji darbai buvo sutelkti į supratimą įvairių mechanizmų susijusių šiame procese. Kai medžiaga buvo atomizuota ir sužadinta aukštoje temperatūroje lazerio sukurtoje plazmoje, potencialas naudoti LIBS elementų analizei buvo greitai suvoktas daugelio mokslininkų.

# Pagrindai

- Lazერიu indukuoto pramušimo spektroskopija yra palyginti paprastas spektrocheminis metodas naudojantis trumpus lazerio impulsus ( $\sim 7$  ns) sufokusuotus į bandinį, kad susidarytų mikroplazma. Mikroplazma yra laikina medžiagos forma, kurios temperatūra gali siekti 10.000 – 20.000 K. Šioje terpėje bandinio medžiagos dalis yra paverčiama į plazmą ir cheminiai ryšiai yra nutraukiami, sukuriama sužadinti atomai ir jonai.

Šios sužadintos dalelės spinduliuoja trumpas tiksliai apibrėžtas bangas priklausomai nuo elemento.

Sugėrus mikroplazmos spinduliuotę intervale 200 – 980 nm galime:

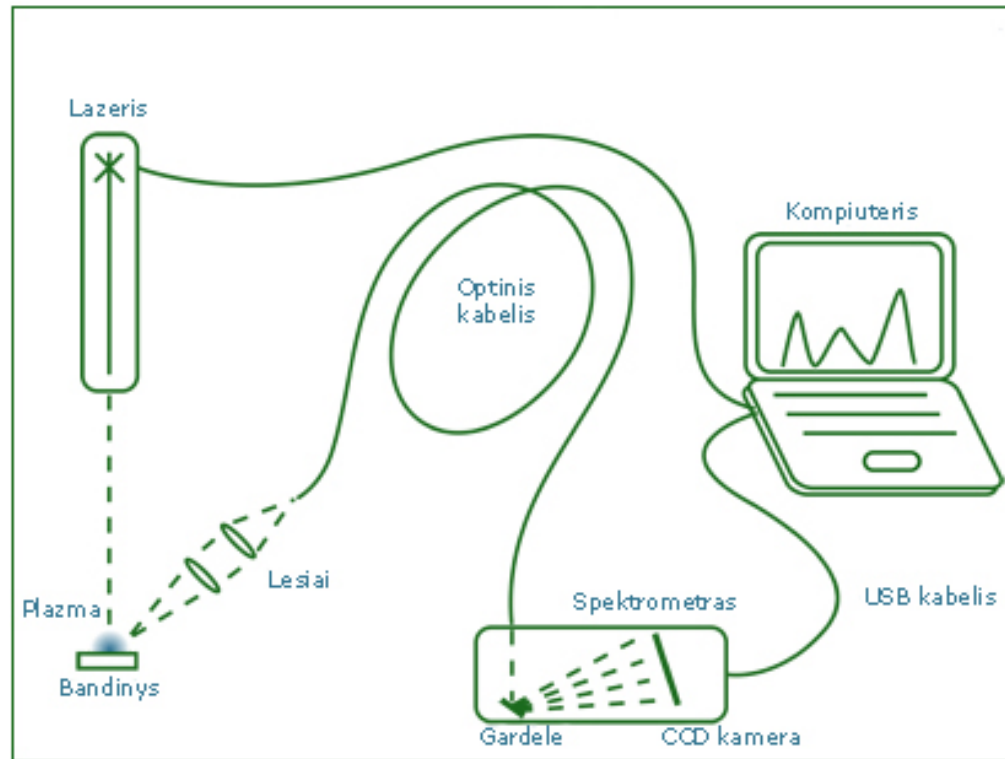
- 1. Identifikuoti elementus pagal jų specifinius bangos ilgius.
- 2. Apskaičiuoti dalelių kiekį pagal specifinio bangos ilgio spinduliavimo intensyvumą.
- 3. Nustatyti medžiagos cheminę sudėtį pagal sugertą spinduliuotę, nes visi elementai spinduliuoja 200 – 980 nm intervale.

- LIBS yra realaus laiko (atsako laikas mažesnis už sekunde) ir iš savo prigimities yra labai jautrus dėl labai mažų medžiagos kiekių (piko gramų ar nano gramų) iš kurių susidaro mikroplazma. LIBS sukuria didžiulius duomenų kiekius. Taip pat, LIBS tinkamas mažų dalelių detektavimui, ypač, kai dalelės dydis yra tos pačios eilės kaip ir 20 – 30 mikronų diametro sufokusuoto lazerio spindulio.

- Eksperimentiškai yra daug paprasčiau negu masinė spektrometrija, populiariausia charakterizavimo technika, nes LIBS gali veikti normaliam slėgyje ir pateikti naudingus plazmos emisijos intensyvumus. Tikroji plazmos emisija yra charakterizuojama ištiesiniu spektru (bremsstrahlung emisija) ir diskrečiomis emisijos linijomis. Ištiesinė emisija ir diskreti emisija iš atomų (I) ir jonų (II) laikui bėgant gęsta skirtingais tempais. Ištiesinė emisija gęsta greitai per kelias mikrosekundes, diskreti emisija tęsiasi dešimtimis mikrosekundžių. Plazmos emisija gali būti apsprendžiama abiem atvejais, spektriškai ir laikinai gaunant atomų emisijos linijas atitinkančias atomus plazmoje.



# Schema



- Kompiuteris pasiūnčia signalą paleisti lazerio impulsą
- Lazerio impulsas sukuria plazmą ant bandinio
- Plazmai atvėsus spinduliuojama šviesa
- Lęšiai nukreipia šviesą į optinį kabelį
- Optinis kabelis perneša šviesą į spektrometrą
- Gardelė išsklaido šviesą ant CCD kameros
- Spektrometras persiūnčia duomenis į kompiuterį, kuriame jie išanalizuojami programine įranga

# LIBS ar LIPS?

- Lazერიu indukuoto pramušimo spektroskopija yra taip pat žinoma kaip **lazერიu indukuotos plazmos spektroskopija**, bet šis terminas yra rečiau vartojamas todėl, kad sutrumpinimas LIPS dažnai siejamas su kitais dalykais išeinančiais už optikos ribų. Todėl sutrumpinimas LIBS yra labiau žinomas ir naudojamas aprašant metodiką.

# Dujų pramušimas

Kai pakankamai galingo lazerio impulsas (keli MW) lęšiais sufokusuojamas atmosferos ore ar dujose įvyksta pramušimas (breakdown), pasireiškiantis ryškia šviesos kibirkštimi.

Daugiafotoninė absorbcija sukuria kelis laisvus elektronus



Laisvi elektronai susiduria su atomais ir jonais įgyjančiais energijos iš sugeriamų spinduliuotės fotonų priešingam bremsstrahlung procesui.



$$\frac{dn_e}{dt} = (v_i - v_d - v_c)n_e - v_r n_e^2$$

$v_i$  – jonizacijos greitis,

$v_d$  – difuzijos greitis,

$v_r$  – rekombinacijos greitis,

$v_c$  – neelastinių susidūrimų greitis.

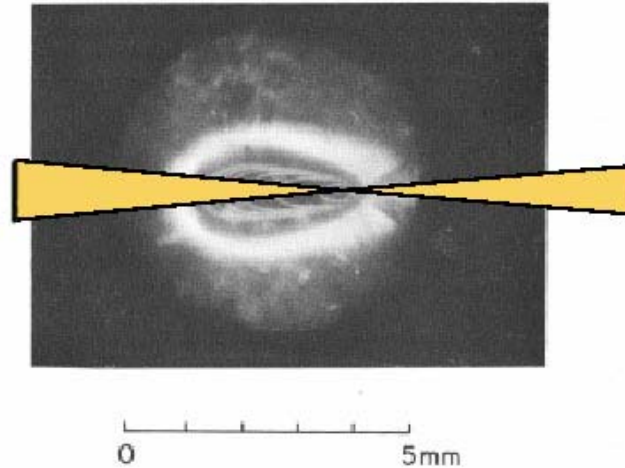


Jeigu difuzijos ir neelastinių susidūrimų greitis yra žemas – elektronų griūtis sukuria karštą plazmą

$$n_e t = n_{e0} \exp[(v_i - v_d - v_c)t]$$

# Smūgio banga

Lazerio impulsas



Schlieren'o kibirkšies fotografija Neone 1000 Torr slėgyje sukūrto rubino lazeriu. Plazma plečiasi sukurdamą smūgio bangą.

1. stadija: lazerio detonacijos banga, iki lazerio pulso galo.
2. stadija: sprogo banga, per pirmąsias plazmos didėjimo sekundes
3. stadija: dujų pasipriešinimo jėga.

# Spinduliuotės sugertis ir kieto bandinio kaitinimas

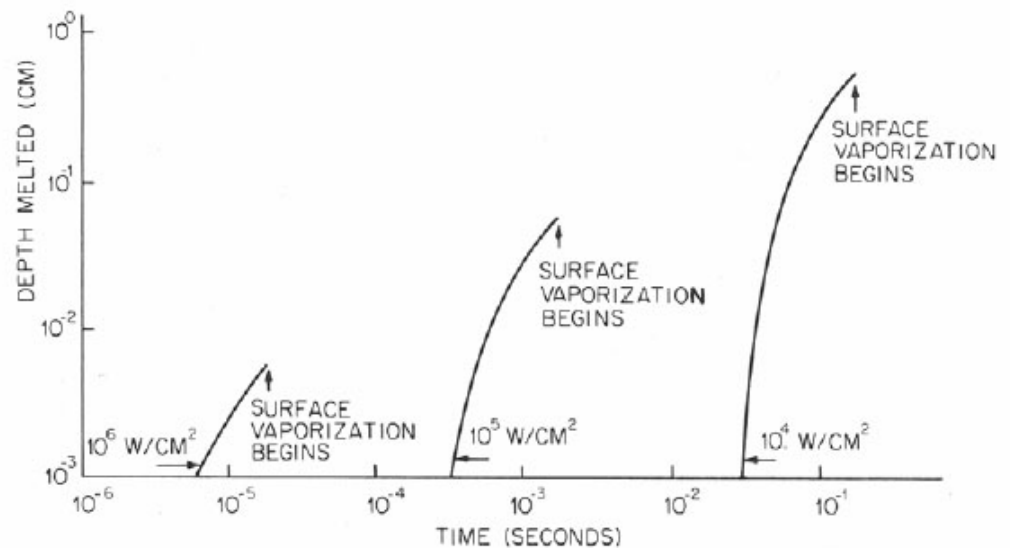
- Šviesa yra sugeriama sąveikaujant elektronams → Absorbicija
- Sužadinti elektronai susiduria su fononais ir kitais elektronais ir atiduoda savo energiją → Kaitinimas
- $\tau_{sav} \sim 10^{-13}$  s – Laikas per kurį lazerio impulsas ir elektronai sąveikauja daug kartų.
  1. Mes galime optinę energiją nenutrūkstamai paversti šiluma.
  2. Pusiausvyra greitai pasiekama per impulsą.
  3. Galioja temperatūros sąvoka, todėl galima panaudoti šilumos tekėjimo lygtis.

# Lydymas

Paviršiui pasiekus reikiamą temperatūrą, bandinėlis pradeda lydysis.

Tai svarbu virinant: šiuo atveju mes norime gauti lydymą be garavimo, čia yra tik trumpas tinkamas srauto tankio intervalas.  
→ naudojami normalūs impulsiniai arba ištisiniai lazeriai.

Elementas	Lydymosi šiluma	Garavimo šiluma
Cu	2550	19370
Al	3120	21390
Fe	3670	32210
Pb	1141	12830



# Garinimas

Pasiekus virimo tašką paviršius garuoja.

Garinimas yra pagrindinis procesas medžiagos pašalinime esant  $10^6 - 10^7$  W/cm<sup>2</sup> apšvitai.

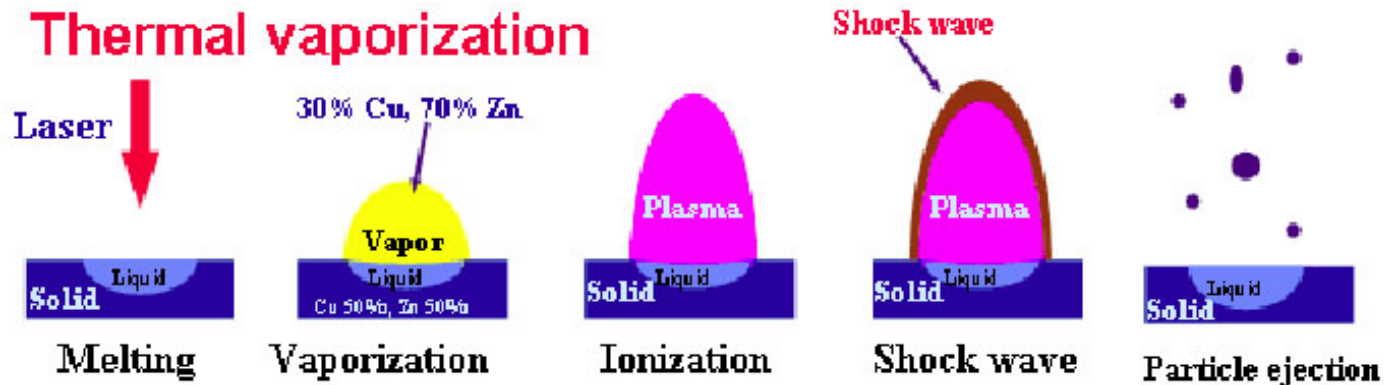
Garavimas yra terminis procesas, todėl yra stipriai įtakojamas šiluminių bandinio savybių.

Elementų su žemesne garavimo temperatūra bus perkelta į garus atitinkamai tiek pat kaip ir kietame kūne.

# Garinimas ar pašalinimas (abliacija) ?

Apšvita  $10^6 - 10^7 \text{ W/cm}^2$  →

Šiluminiai procesai  
Lydymas, garinimas  
Medžiagos pašalinimas: keli miligramai  
Kraterio gylis: keli milimetrai



Apšvita  $>10^9 \text{ W/cm}^2$  →

Sprogimas, ne šiluminiai procesai  
Lydymas ir garinimas mažas  
Medžiagos pašalinimas: keli nanogramai  
Kraterio gylis: keli mikronai  
Lazerio ekranavimas  
Plazmos formavimas  
Smūgio banga



# Pašalinimas

Apšvitoje didesnėje už  $10^9 \text{ W/cm}^2$ , kuri pasiekama nanosekundiniais lazeriais sufokusuotais į bet kokią medžiagą, įvyksta sproginimas.

Vienfotonė absorbcija

Daugiafotonė absorbcija

Dielektrinis pramušimas

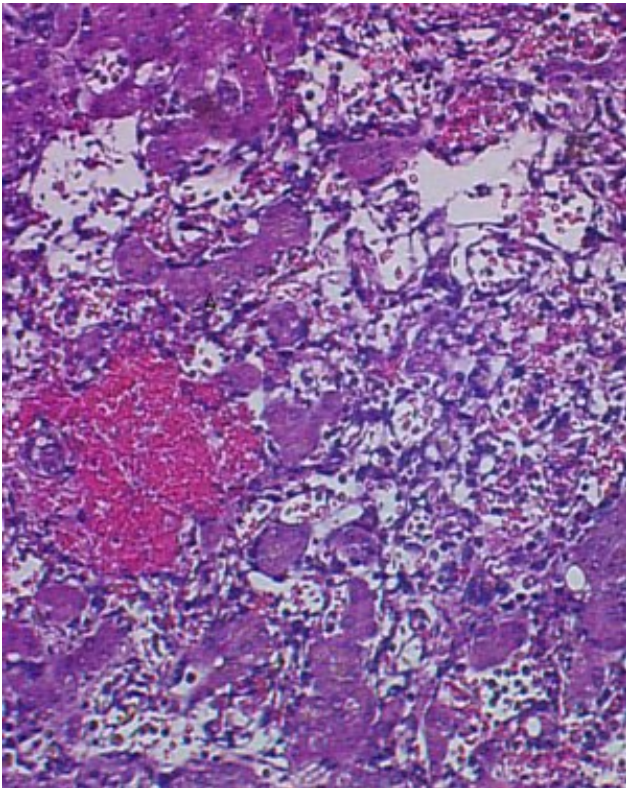
Paviršiaus temperatūra labai greitai auga viršydama virimo tašką sulyg lazerio impulsu.

Prieš paviršiaus sluoksnį galinti garuoti, popaviršinė medžiaga pasieks garavimo temperatūrą, didindama temperatūrą ir slėgį

↓  
paviršius sprogs.

# Panaudojimas vėžio tyrimuose

- JAV mokslininkai parodė, kad LIBS gali atskirti normalias ir piktybinio auglio ląsteles audinyje. Jie aptiko esminius elementų intensyvumo skirtumus normaliose ir vėžinėse ląstelėse.



Pritaikius šį metodą ant normalių ir vėžinių audinių pastebėta, kad intensyvumo santykiai Ca/K ir Na/K buvo žymiai didesni piktybiniuose audinių spektruose. Rezultatai buvo patvirtinti panaudojus kitą metodą – ICPES (inductively coupled plasma emission spectroscopy).

Panaudotas Nd:YAG lazeris spinduliuojantis 532 nm ilgio bangas, su 10Hz pasikartojimo dažniu, 5 ns trukmės impulsu.

Ačiū už dėmesį